

09/913717

JC03 Rec'd PCT/PTO 17 AUG 2001

DOCKET NO.: 212638US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: NAKAMURA Hiroki et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/01088

INTERNATIONAL FILING DATE: February 25, 2000

FOR: COPOLYMER, VIBRATION-DAMPING MATERIAL, VIBRATION-DAMPING PART  
AND COMPOSITION FOR COPOLYMER**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

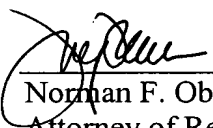
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that  
the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	11-48243	25 February 1999
Japan	11-215241	29 July 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the  
International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/01088. Receipt of the certified  
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been  
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)  
NORMAN F. OBLON  
REGISTRATION NUMBER 30,590  
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



Approved: \_\_\_\_\_  
Signature of \_\_\_\_\_

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 07 APR 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 7月29日

EKV

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第2.15241号

出 願 人  
Applicant (s):

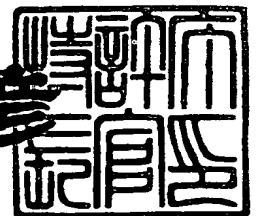
三菱レイヨン株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3014910

【書類名】 特許願

【整理番号】 P110437000

【提出日】 平成11年 7月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F230/02

C08F220/18

F16F 15/00

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 中村 博樹

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 沢野 哲哉

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代表者】 田口 栄一

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 48243号

【出願日】 平成11年 2月25日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010054

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

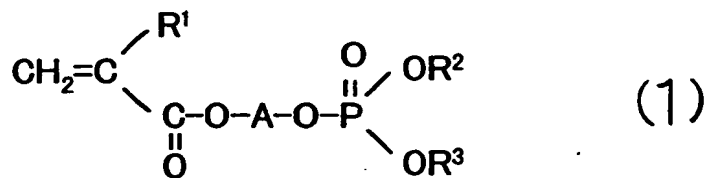
【書類名】 明細書

【発明の名称】 共重合体、制振用部品及び共重合体用組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で示される少なくとも一種のリン酸エステル単量体 (a) 単位 20～100 重量%、少なくとも一種の (メタ) アクリレート単量体 (b) 単位 0～80 重量% 及びこれらと共重合可能な他の単量体 (c) 単位 0～30 重量% からなる共重合体。

【化 1】



(ただし、式中の  $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基を、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ水素原子あるいは炭素数が 1～8 であるアルキル基もしくはアルキルエーテル基またはアリール基を、A は炭素数が 2～14 であるアルキレン基またはポリオキシアルキレン基を示す。)

【請求項 2】 請求項 1 に記載の共重合体からなる制振用部品。

【請求項 3】 一般式 (1) で示される少なくとも一種のリン酸エステル単量体 (a) 20～100 重量%、少なくとも一種の (メタ) アクリレート単量体 (b) 0～80 重量% 及びこれらと共重合可能な他の単量体 (c) 0～30 重量% からなる組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、制振性、難燃性及び透明性に優れた共重合体、その共重合体からなる制振用部品及び共重合体用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、金属などの振動を低減するために高分子粘弾性挙動を利用した高分子制振材料が多く利用されている。通常、制振材料は金属などの硬質基材に接着して使用されることから、接着性良好なアクリル樹脂系の制振材料の検討が多くなされてきた。例えば、特開平4-202586号公報にはアルキル基の炭素数が8~12のアクリル酸アルキルエステルを必須とする主モノマー75~92重量%と、単独で重合した場合の重合体のガラス転移温度（以下、適宜「 $T_g$ 」という）が50℃以上となるカルボキシル基含有モノマー8~25重量%との架橋性共重合体が開示されている。

## 【0003】

近年では、制振材料の用途も多様化し、従来の制振性に加えて透明性、剛性、耐衝撃性、耐候性など各種性能を有することが必要となってきている。特にアクリル系制振材料においては難燃性が要求されることが多く、制振性と難燃性を備えた制振材料が望まれている。

## 【0004】

通常、樹脂の難燃性は難燃剤の配合により付与される。難燃剤としてリン系、窒素系、ハロゲン系などの有機系難燃剤や三酸化アンチモンや水酸化アルミニウムなどの無機系難燃剤を用い、これらを樹脂にブレンドする方法が一般的である。しかし難燃性の効果を高めるために難燃剤を大量に添加すると、樹脂表面に難燃剤がブリードして透明性を損なったり、機械強度などの他の物性を著しく低下させるという問題がある。さらに、ハロゲン化物を難燃剤として使用した場合は、その有毒性が指摘されていた。これらの問題を解消すべく種々の検討がなされており、例えば、特開平7-82324号公報には単独で重合した場合に透明な重合体を生成しうる単量体と、リンを含む重合性不飽和二重結合を有する単量体との共重合体が開示されている。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平7-82324号公報の共重合体は主にグレージング用途の硬質材料であり、難燃性と制振性とを同時に必要とする用途には適用できなかった。

【0006】

【課題を解決するための手段】

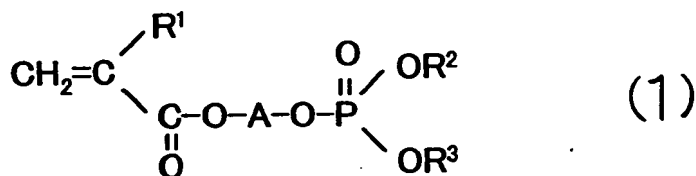
本発明者らは、上記問題点に関して鋭意検討した結果、特定構造のリン含有化合物を（メタ）アクリレート単量体と共重合させることで透明性、難燃性及び制振性を付与できることが分かり、本発明をするに至った。

【0007】

すなわち本発明の要旨は、下記一般式（１）で示される少なくとも一種のリン酸エステル単量体（a）単位 20～100 重量％、少なくとも一種の（メタ）アクリレート単量体（b）単位 0～80 重量％及びこれらと共重合可能な他の単量体（c）単位 0～30 重量％からなる共重合体にある。

【0008】

【化 2】



（ただし、式中の  $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基を、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  はそれぞれ水素原子あるいは炭素数が 1～8 であるアルキル基もしくはアルキルエーテル基またはアリール基を、A は炭素数が 2～14 であるアルキレン基またはポリオキシアルキレン基を示す。）

また本発明の要旨は、前記の共重合体からなる制振用部品にある。

【0009】

さらに本発明の要旨は、一般式（１）で示される少なくとも一種のリン酸エステル単量体（a）20～100 重量％、少なくとも一種の（メタ）アクリレート単量体（b）0～80 重量％及びこれらと共重合可能な他の単量体（c）0～30 重量％からなる組成物にある。

【0010】

【発明の実施の形態】



本発明の共重合体を構成するリン酸エステル単量体 (a) は一般式 (1) で示され、例えば、(2-ヒドロキシエチル) アクリレートアシッドホスフェート、(2-ヒドロキシルエチル) メタクリレートアシッドホスフェート、(2-ヒドロキシプロピル) アクリレートアシッドホスフェート、(2-ヒドロキシプロピル) メタクリレートアシッドホスフェート、(3-ヒドロキシプロピル) アクリレートアシッドホスフェート、(3-ヒドロキシプロピル) メタクリレートアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートなどが挙げられる。これらは2種以上の併用もできる。

【0011】

これらのなかでも共重合性、他の単量体との相溶性などの点からジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートが好ましく、少なくとも一種のリン酸エステル単量体としては、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート単独または、これと前記の他のリン酸エステル単量体との併用が好ましい。

【0012】

本発明の共重合体は上記リン酸エステル単量体 (a) 単位を20重量%以上含有するものである。20重量%未満では、十分な難燃性を得ることができない。25重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましい。一方、上限は90重量%以下であることが好ましく、80重量%以下であることがより好ましい。

【0013】

本発明において(メタ) アクリレート単量体 (b) としては、例えば、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、イソプロピル(メタ) アクリレート、ブチル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、フェニル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート等が挙げられる。これらは2種以上を併用することもできる。

【0014】

本発明の共重合体は上記(メタ) アクリレート単量体 (b) 単位を0~80重量%含有するものである。接着性及び制振性を考慮すれば、10~80重量%が

好ましく、20～80重量%がより好ましい。

【0015】

本発明の共重合体において他の単量体(c)は特に制限されない。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド等のマレイミド誘導体、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ基含有単量体、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の窒素含有単量体、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有単量体、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系単量体などが使用できる。本発明の共重合体は、その物性を低下させない範囲内で、他の単量体(c)単位を0～30重量%含有させることができる。

【0016】

本発明の共重合体は架橋していることが好ましく、必要に応じて架橋性単量体単位を含有させることができる。代表的な架橋性単量体としては、エチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0017】

また、本発明の共重合体のT<sub>g</sub>は80℃以下であることが好ましい。T<sub>g</sub>が高すぎると、制振性が著しく低下するため好ましくない。T<sub>g</sub>は50℃以下であることがより好ましく、20℃以下であることが特に好ましい。

【0018】

また、環境汚染を考慮すれば本発明の共重合体はハロゲン原子を含んでいないことが好ましい。

【0019】

本発明の組成物は、少なくとも一種のリン酸エステル単量体（a）20～100重量%、（メタ）アクリレート単量体（b）0～80重量%及びこれらと共重合可能な他の単量体（c）0～30重量%からなる。これらの単量体としては、前述の単量体が挙げられる。また組成物には、前述の架橋性単量体を含有させることができる。

## 【0020】

なお本発明においては、一種のリン酸エステル単量体100重量%からなる単一成分のものも便宜的に「組成物」と称する。

## 【0021】

この組成物は、単量体または単量体混合物の一部を予め重合したり、任意の高分子重合体や増粘剤を添加して、その粘度を調整することができる。また、必要に応じて連鎖移動剤、着色剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、帯電防止剤、ゴム状重合体、無機フィラーなどの充填材等を添加することができる。

## 【0022】

本発明の共重合体は乳化重合、溶液重合、塊状重合等の公知の方法で製造できる。特に塊状重合が好ましく、この場合、前述の組成物にラジカル重合開始剤を加えた重合性原料を得て、これを重合する。

## 【0023】

ラジカル重合開始剤としては、公知のアゾ化合物あるいは有機過酸化物等が使用できる。アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル）等が挙げられる。有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、 $\alpha$ -ヘキシルパーオキシピバレート等が挙げられる。また、レドックス系の重合開始剤、例えば有機過酸化物とアミン類との組み合わせも用いることができる。

## 【0024】

前述のラジカル重合開始剤を加えた重合性原料を、周辺部をガスケットでシールし対向させた2枚の無機ガラス板または金属板の間に注入して加熱重合して板状重合体を得たり、任意に型取られた基材中に注入してそのまま重合することが

できる。

【0025】

本発明の共重合体は特に金属等の硬質基材の制振性に優れており、2枚の硬質基材の間に積層された構造、硬質基材の中空部に充填された構造、硬質基材に積層された構造等の制振用部品として使用できる。その用途としてはエンジン回りやボディー等の自動車分野、洗濯機やエアコン等の家電分野、プリンターやパソコン等のOA機器分野、測定器機器等の精密機械分野、地震用ダンパーや配管接続等の建築分野などが挙げられる。

【0026】

【実施例】

次に、実施例によってさらに具体的に本発明を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。各実施例において、特記の無い限り「部」は重量部を意味する。また、実施例における各物性は下記の方法により評価した。

【0027】

1) ガラス転移温度 ( $T_g$ )

得られた共重合体の  $T_g$  を示差走査熱量計 DSC 200 (セイコー電子工業 (株) 製) により測定した。

【0028】

2)  $\tan \delta$

得られた共重合体を 3 mm 厚、直径 2.5 cm の円錐状に切り取り、レオメーター RDA-700 (レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー (株) 製) を用いて 10 Hz、25℃ における  $\tan \delta$  を測定した。

【0029】

【実施例 1】

ジフェニルー 2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート (大八化学工業 (株) 製、商品名 MR 260) 53 部と、2-エチルヘキシルアクリレート 47 部との混合物からなる組成物に重合開始剤  $t$ -ヘキシルパーオキシピバレート 0.2 部を加え重合性原料とした。この重合性原料を減圧にして溶存空気を除去した後、周辺部をガスケットでシールし、シリコンフィルムを内側表面に貼り付けた。

2枚のステンレスにより形成された厚さ4.2mmのセル中に注入した。65℃の温水雰囲気下で120分間重合し、100℃の空気雰囲気下で60分間さらに重合し厚さ3mmの板状重合体を得た。この板状重合体の難燃性をUL-94規格に準じて測定したところ、V-0であった。

【0030】

【実施例2】

組成物として、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート53部と2-エチルヘキシルアクリレート27部及びメチルメタクリレート20部を用い、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.065部を用いた以外は実施例1と同様にして板状重合体を得た。

【0031】

【実施例3】

組成物として、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート43部、2-エチルヘキシルアクリレート47部、及び2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート（城北化学工業（株）製、商品名JPA-514）10部を用いた以外は実施例1と同様にして板状重合体を得た。

【0032】

【実施例4】

組成物として、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート30部とブチルアクリレート70部を用いた以外は実施例1と同様にして板状重合体を得た。

【0033】

【実施例5】

重合開始剤として、ベンゾイルパーオキサイド（化薬アクゾ（株）製、商品名カドックスB-CH50）2部、N,N'-ジメチルアニリン0.2部を用い、65℃の温水雰囲気下で120分間重合する代わりに23℃の空気雰囲気下で180分間重合したこと以外は実施例1と同様にして板状重合体を得た。

【0034】

これらの板状重合体のT<sub>g</sub>およびtanδを表1に示す。

【0035】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ジフェニル-2-メタクリ ロイルオキシエチル ホスフェート	53	53	43	30	53
2-エチルヘキシル アクリレート	47	27	47	0	47
メチルメタクリレート	0	20	0	0	0
ブチルアクリレート	0	0	0	70	0
2-メタクリロイルオキシ エチルアジド ホスフェート	0	0	10	0	0
ガラス転移温度 (°C)	-35	-5	-39	-30	-35
$\tan \delta$ (25°C)	0.8	1.2	0.8	0.8	0.8

【0036】

## 【発明の効果】

本発明の共重合体は、透明性、難燃性及び制振性のバランスに優れたものであり、制振材、遮音板、塗料、接着剤、各種改質剤等様々な分野で利用可能である。また本発明の組成物を重合処理させることによって、前述の共重合体を容易に得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

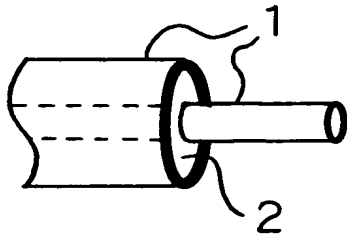
本発明の共重合体からなる制振用部品の一例を示す図である。

## 【符号の説明】

- 1 鋼管
- 2 中空形状の共重合体

【書類名】 図面

【図 1】



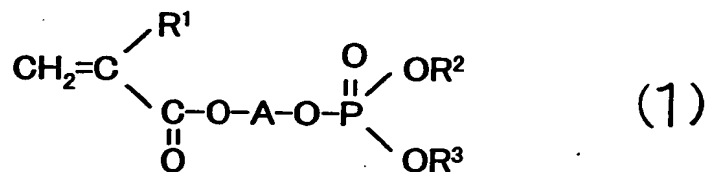
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明性、難燃性及び制振性に優れた共重合体を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で示される少なくとも一種のリン酸エステル単量体(a)単位20～100重量%、少なくとも一種の(メタ)アクリレート単量体(b)単位0～80重量%及びこれらと共重合可能な他の単量体(c)単位0～30重量%からなる共重合体。

【化1】



(ただし、式中の $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基を、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はそれぞれ水素原子あるいは炭素数が1～8であるアルキル基もしくはアルキルエーテル基またはアリール基を、Aは炭素数が2～14であるアルキレン基またはポリオキシアルキレン基を示す。)

【選択図】 図1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006035]

1. 変更年月日 1998年 4月23日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区港南一丁目6番41号  
氏 名 三菱レイヨン株式会社

